

541065

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

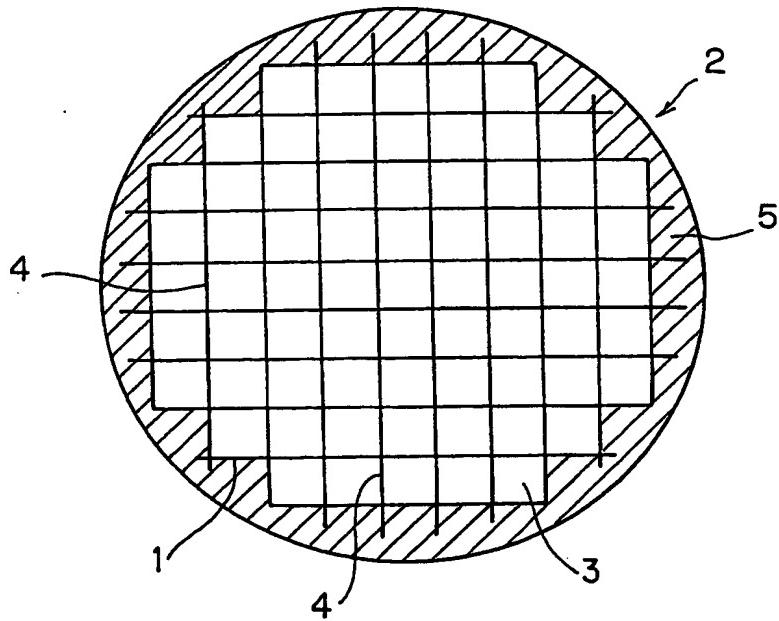
(10) 国際公開番号
WO 2004/063125 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 41/87, B01D 39/20,
46/00, B01J 32/00, 35/04, C09D 1/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016714
- (22) 国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-2775 2003年1月9日 (09.01.2003) JP
特願2003-421079 2003年12月18日 (18.12.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平井貞昭 (HI-RAI,Sadaaki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE,Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

[締葉有]

(54) Title: COATING MATERIAL, CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: コート材、セラミックスハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A coating material which comprises a cordierite having a tap bulk density of 1.3 g/cm³ or higher as a primary component and water. The coating material allows the formation of a coating wall (an outer wall) less susceptible to damage such as cracking and exfoliation on, for example, the surface of a porous article comprising ceramic in good production yield.

(57) 要約: 本発明のコート材は、タップかさ密度が1.3 g/cm³以上である主成分としてのコージェライト粉末と、水とを含んでなるコート材であり、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に塗工壁(外壁)を形成することができる。

WO 2004/063125 A1



TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

- 国際調査報告書

明細書

コート材、セラミックスハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、コート材、セラミックスハニカム構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法に関し、更に詳しくは、多孔質体等の表面に形成される塗工壁（外壁）におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができるコート材、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離が有効に防止されたセラミックスハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

背景技術

従来、自動車の排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) 、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC : Hydro Carbon) 等を浄化する触媒を担持するための触媒担体として、或いは排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子を捕集するためのフィルタとして、セラミックスからなるハニカム構造体（セラミックスハニカム構造体）が用いられている。

このようなハニカム構造体は、流体の流路となる複数のセルを有する多孔質体からなる、ハニカム形状のセル構造体を備えてなるものである。また、このセル構造体を構成する複数のセルの内部（セルを区画する隔壁）に触媒液を含浸させ、乾燥し、焼き付けることによって触媒を担持させることができ、触媒体として用いることができる。

年々強化される排ガス規制に対応しなければならない近年にあっては、低燃費化・高出力化の要請から、触媒担体及びフィルタの圧力損失を低減するとともに、排ガス浄化効率の向上が要求されている。このような要求に応えるためには、セルを区画する隔壁を薄くして圧力損失を低減するとともに、エンジン始動後に早期に触媒を活性化させ浄化性能を向上させる必要がある。

一方、トラックやバス等の排気量が大きい大型車両に搭載するために、大型のセラミックスハニカム構造体の需要が多い。従って、薄壁かつ高気孔率の大型セラミックスハニカム構造体を、簡易かつ歩留り良好に製造し提供することが産業

界から要請されている。

このような構造的特徴を有するセラミックスハニカム構造体は、隔壁が薄く、高気孔率であるが故に、機械的強度が低いという問題がある。そこで、大型のセラミックスハニカム構造体においては、機械的強度を向上させ、使用時の変形や破損等を防止するために、補強手段を配設することが行われている。例えば、図2に示すように、ハニカム構造のセル構造体1の外周に外壁5を設ける、又は所定の補強材料等により構成された補強層（被覆層）を配設する等により、セラミックスハニカム構造体の機械的強度を向上させる方法等が提案されている（例えば、特公昭51-44713号公報、実開昭50-48858号公報、実開昭53-133860号公報、実開昭63-144836号公報、特許第2613729号公報参照）。

しかしながら、上述の方法によれば、例えばセル構造体の外周に設けられた外壁にクラックが発生したり、外壁自体が剥れたりする場合があり、セラミックスハニカム構造体の機械的強度が低下するという問題がある。更に、このように外壁にクラックが発生したセラミックスハニカム構造体の隔壁に触媒を担持させようすると、触媒を担持する工程においてクラックより触媒液が漏出してしまうという問題もある。また、セル構造体の外周にコート材を塗布するに際しても、塗布したコート材の濡れ性が悪く、剥れ易い等、必ずしも塗工性が良好ではない場合があり、製造歩留りが低いといった問題がある。

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に塗工壁（外壁）を形成することができるコート材、及び外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体、並びに外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体を歩留り良好に製造することが可能なセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

即ち、本発明によれば、以下に示すコート材、セラミックスハニカム構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

[1] タップかさ密度が 1.3 g/cm^3 以上である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるコート材（以下、「第一のコート材」ともいう）。

[2] 前記コーチェライト粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記コーチェライト粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である前記[1]に記載のコート材。

[3] 前記コーチェライト粉末の平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ である前記[2]に記載のコート材。

[4] 平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材（以下、「第二のコート材」ともいう）。

[5] 前記セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ である前記[4]に記載のコート材。

[6] セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる前記[1]～[5]のいずれかに記載のコート材。

[7] セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、前記多孔質体の表面に外壁を形成するために用いられる前記[1]～[6]のいずれかに記載のコート材。

[8] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、セラミックス粉末を主成分とする多孔質体からなる外壁とを備えてなるセラミックスハニカム構造体であって、前記外壁の表面粗さRaが $5\sim50\mu\text{m}$ であるセラミックスハニカム構造体。

[9] 前記外壁を構成する前記セラミックス粉末が、タップかさ密度が 1.3 g/cm^3 以上のコーチェライト粉末である前記[8]に記載のセラミックスハニ

カム構造体。

[10] 前記外壁を構成する前記セラミックス粉末の平均粒子径が20～55μmであり、かつ、粒子径が44μm以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である前記[8]又は[9]に記載のセラミックスハニカム構造体。

[11] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記コーチェライト粉末のタップかさ密度が1.3g/cm³以上であるセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、「第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法」ともいう）。

[12] 前記コーチェライト粉末の平均粒子径が20～55μmであり、かつ、粒子径が44μm以下である粉末成分の、前記コーチェライト粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である前記[11]に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

[13] 前記コーチェライト粉末の平均粒子径が25～55μmである前記[12]に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

[14] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記セラミックス粉末の平均粒子径が20～55μmであり、かつ、前記セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が44μm以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する割合が、80質量%以下であるセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、「第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法」ともいう）。

[15] 前記セラミックス粉末の平均粒子径が25～55μmである前記[14]に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

[16] 前記コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる前記〔11〕～〔15〕のいずれかに記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、セル構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図2は、セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図3は、複数のセルを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体の模式的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。なお、本明細書において、単に「本発明のコート材」というときは、第一及び第二のコート材のいずれをも指し示し、また、単に「本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法」というときは、第一及び第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法のいずれをも指し示す。

本発明者らは、例えばセラミックスからなる多孔質体は、その表面に塗布されたコート材に含まれる水分を急速に奪い易く、塗布されたコート材により形成された層（コート層、塗工層）内の各部位で水分含有率差が発生し易くなることを見出した。即ち、これに起因して、（1）コート層内の各部位で収縮率に差が生じて外壁にクラック等が発生し易く、また、（2）コート材の粘度が急激に上昇してその塗工性が低下してしまうことを見出し、コート材に主成分として含まれるセラミックス粉末（コーチェライト粉末）の特性を規定して、多孔質体への急激な水分の移動を抑制等することにより本発明を完成するに至った。

本発明の第一のコート材は、タップかさ密度が 1.3 g/cm^3 以上である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるものである。このように

、タップかさ密度が前記数値以上である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなる本発明の実施形態である第一のコート材を、例えばセラミックスからなる多孔質体の外周表面等を被覆するように塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、このコート層に含まれる水分の一部が多孔質体に吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるコーチェライト粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、多孔質体への更なる水分の吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

また、形成された緻密層が、多孔質体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、本発明の第一のコート材を用いれば、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、不具合のない外壁を、高い歩留りで良好に形成することができる。

第一のコート材に主成分として含まれるコーチェライト粉末のタップかさ密度が 1.3 g/cm^3 未満であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に高い歩留りで良好に外壁を形成するといった観点からは、コーチェライト粉末のタップかさ密度は 1.34 g/cm^3 以上であることが好ましく、 1.39 g/cm^3 以上であることが更に好ましい。

本発明の第一のコート材においてはコーチェライト粉末のタップかさ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると 1.50 g/cm^3 以下であることが好ましい。また、本明細書において、「主成分としてのコーチェライト粉末」というときの「主成分」とは、コート材に含まれる成分のうち、コーチェライト粉末の組成比率が最も高いことを意味し、具体的には

50質量%以上であり、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが更に好ましい。なお、本発明の第一のコート材は、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定のタップかさ密度である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とからなるものであることが好ましい。

また、第一のコート材においては、コート材に含まれるコーチェライト粉末の平均粒子径が20～55μmであり、かつ、その粒子径が44μm以下である粉末成分の、コーチェライト粉末全体に対する含有割合（以下、単に「44μm以下粉末成分含有割合A」と略記する）が80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が25～55μmであり、かつ、44μm以下粉末成分含有割合Aが80質量%以下であることが更に好ましく、平均粒子径が30～50μmであり、かつ、44μm以下粉末成分含有割合Aが78質量%以下であることが特に好ましい。このように、コーチェライト粉末の平均粒子径と44μm以下粉末成分含有割合Aを、タップかさ密度と同時に規定することにより、多孔質体への水分の吸収が更に効果的に抑制され、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が更に生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が更に生じ難くなるといった効果を奏する。特に、コーチェライト粉末の平均粒子径が25～55μmであると、例えば80℃以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、生産性向上の観点からも好ましい。

コーチェライト粉末の平均粒子径が20μm未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、55μm超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、44μm以下粉末成分含有割合Aが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、44μm以下粉末成分含有割合Aの下限値については特に限定されないが、多孔質体のコート材が塗布された面においてコーチェライト粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

次に、本発明の第二のコート材について説明する。本発明の第二のコート材は、平均粒子径が20～55μmであり、かつ、粒子径が44μm以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合（以下、単に「44μm以下粉末成分含有割合B」と略記する）が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるものである。

平均粒子径が20～55μmであり、かつ、44μm以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなる第二のコート材を、例えばセラミックスからなる多孔質体の外周表面等を被覆するように塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、このコート層に含まれる水分の一部が多孔質体に吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、多孔質体への更なる水分の吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

また、形成された緻密層が、多孔質体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、不具合のない外壁を、高い歩留りで良好に形成することができる。

主成分として含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が20μm未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、55μm超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、44μm以下粉末成分含有割合Bが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの

発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本実施形態においては、44 μm以下粉末成分含有割合Bの下限値については特に限定されないが、多孔質体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。なお、本明細書において、「主成分としてのセラミックス（又はコージェライト）粉末」というときの「主成分」とは、コート材に含まれる成分のうち、セラミックス（又はコージェライト）粉末の組成比率が最も高いことを意味し、具体的には50質量%以上であり、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが更に好ましい。なお、本発明の第二のコート材は、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定の平均粒子径、かつ、44 μm以下粉末成分含有割合Bが所定の割合である主成分としてのセラミックス粉末と、水とからなるものであることが好ましい。

外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に歩留り良好に外壁を形成するといった観点からは、セラミックス粉末の平均粒子径が25～55 μmであり、かつ、44 μm以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が30～50 μmであり、かつ、44 μm以下粉末成分含有割合Bが78質量%以下であることが更に好ましい。特に、セラミックス粉末の平均粒子径が25～55 μmであると、例えば80℃以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、生産性向上の観点からも好ましい。

更に、本発明の第二のコート材に含まれるセラミックス粉末としては、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニアウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせてなる粉末を挙げることができ、コート材が塗布される多孔質体の材質（セラミックスの種類）に合わせて適宜選択することで多孔質体とコート材との親和性を向上させることができる。

本発明のコート材は、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなるものであることが好ましい。セラミックスファイバを含ませることにより、例えばセラミックスから

なる多孔質体の表面に形成される外壁を高強度にすることができ、塗布したコート材を高温で乾燥等した場合にもクラックの発生等をより効果的に防止することができるために好ましい。また、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド状酸化物を含ませることにより、乾燥・脱水することによりセラミックス粉末（又はコージェライト粉末）と結合した、耐熱性等に優れた強固な外壁を形成することができる。特に、シリカゾルやアルミナゾルは、150℃以上で乾燥することによって不可逆的な結合をすることから、外壁を化学耐久性にも優れたものとすることができます。なお、セラミックスファイバとしては、アルミニノシリケートや炭化珪素等からなるものを好適例として挙げることができる。

本発明のコート材は、多孔質体の外周表面等に塗布した場合において、形成されたコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏するものである。従って、このような効果を奏するという特徴を生かし、セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、多孔質体の表面に外壁を形成するために好適に用いられる。

本発明のコート材が塗布される多孔質体を構成するセラミックスの種類は特に限定されないが、例えば、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスを挙げができる。更に、多孔質体の形状についても特に限定されないが、例えば図1に示すような、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されたセル構造体1等を挙げができる。

図2は、セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。即ち、図1に示すセル構造体1の外周を被覆するように、本発明のコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより、図2に示すような、クラックや剥離等の不具合が極めて生じ難い外壁5を、セル構造体1の外周を被覆するように形成することができる。

次に、本発明のセラミックスハニカム構造体について説明する。本発明のセラ

ミックスハニカム構造体は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体と、このセル構造体の外周部を被覆するように配設された、セラミックス粉末を主成分とする多孔質体からなる外壁とを備えてなるセラミックスハニカム構造体であり、その外壁の表面粗さ R_a が 5 ~ 50 μm である。即ち、本発明のセラミックスハニカム構造体は、後述する本発明の第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法、又は第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法により得ることができるものであり、その際に形成される外壁の表面粗さ R_a が所定の範囲内である。このため、本発明のセラミックスハニカム構造体は、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いという効果を奏するものである。なお、本明細書において「セラミックス粉末を主成分とする」とは、外壁に含まれるセラミックス粉末の割合が 50 質量% 以上であることをいい、好ましくは 60 質量% 以上であること、更に好ましくは 65 質量% 以上であることをいう。また、本明細書における「表面粗さ R_a 」とは、JIS B 0601 「表面粗さ－定義及び表示」による算術平均粗さのことをいう。

図 1 に示すように、セラミックスハニカム構造体の構成要素であるセル構造体 1 は多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁 4 によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル 3 を有するハニカム状に形成されている。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、コーチェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスからなる焼結体、特に、コーチェライトからなる焼結体が好適に用いられる。コーチェライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。

また、図 2 に示すように、セラミックスハニカム構造体 2 は、セル構造体 1 と、このセル構造体 1 の外周を被覆するように形成された外壁 5 を備えてなるものである。本発明の実施形態であるセラミックスハニカム構造体 2 は、その外壁 5 におけるクラックの発生や剥離等の不具合の発生をより抑止するといった観点からは、外壁 5 の表面粗さ R_a が 5 ~ 45 μm であることが好ましく、8 ~ 40 μ

mであることが更に好ましい。

また、本発明のセラミックスハニカム構造体は、その外壁を構成するセラミックス粉末が、タップかさ密度が 1.3 g/cm^3 以上のコーチェライト粉末であることが、外壁におけるクラックの発生や剥離等の不具合の発生をより一層効果的に抑止することができるために好ましく、このタップかさ密度は 1.34 g/cm^3 以上であることが更に好ましく、 1.39 g/cm^3 以上であることが特に好ましい。なお、本発明のセラミックスハニカム構造体においては、外壁を構成するコーチェライト粉末のタップかさ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると 1.50 g/cm^3 以下であることが好ましい。

また、本発明のセラミックスハニカム構造体は、その外壁を構成するセラミックス粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する含有割合（ $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合B）が 80質量\% 以下であることが、外壁におけるクラックの発生や剥離等の不具合の発生をより一層効果的に抑止することができるために好ましく、平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが 80質量\% 以下であることが更に好ましく、平均粒子径が $30\sim50\mu\text{m}$ であり、かつ、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが 78質量\% 以下であることが特に好ましい。なお、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bの下限値については特に限定されないが、 50質量\% 以上であることが好ましい。

なお、本発明のセラミックスハニカム構造体の外壁を構成するセラミックス粉末としては、コーチェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせてなる粉末を挙げることができ、コート材が塗布されるセル構造体の材質に合わせて適宜選択することでコート材の親和性を向上させることができる。特に、コーチェライトからなる粉末（コーチェライト粉末）は熱膨張係数が小さく、外壁を、耐熱衝撃性や機械的強度に優れたものとすることができるるために好ましい。

次に、本発明の第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、単に「

第一の製造方法」ともいう)について説明する。本発明の第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、コーチェライト粉末のタップかさ密度が、1. 3 g/cm³以上である。以下、その詳細について説明する。

図1に示すように、本発明の第一の製造方法で用いることのできるセル構造体1は、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されたものである。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、コーチェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミニナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネット、又はチタニア等のセラミックスからなる焼結体、特に、コーチェライトからなる焼結体が好適に用いられる。コーチェライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。なお、セル構造体1の製造方法については後述する。

図2に示すように、セラミックスハニカム構造体2は、セル構造体1と、このセル構造体1の外周を被覆するように形成された外壁5を備えてなるものである。本発明の第一の製造方法の一実施形態では、セル構造体1の外周を被覆するよう、主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより外壁5を形成するが、このとき用いるコート材に主成分として含まれる前述のコーチェライト粉末のタップかさ密度が、1. 3 g/cm³以上である。

タップかさ密度が前記数値以上である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるスラリー状(又はペースト状)のコート材をセル構造体の外周に塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、この多孔質体であるセル構造体に、コート層に含まれる水分の一部が吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるコ

ージェライト粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、セル構造体による水分の更なる吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

また、形成された緻密層が、セル構造体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、本発明の第一の製造方法によれば、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、外壁に不具合のないセラミックスハニカム構造体を高い歩留りで良好に製造することができる。

主成分としてコート材に含まれるコーチェライト粉末のタップかさ密度が 1.3 g/cm^3 未満であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に高い歩留りで良好にセラミックスハニカム構造体を製造するといった観点からは、コーチェライト粉末のタップかさ密度は 1.34 g/cm^3 以上であることが好ましく、 1.39 g/cm^3 以上であることが更に好ましい。なお、本発明の第一の製造方法においてはコーチェライト粉末のタップかさ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると 1.50 g/cm^3 以下であることが好ましい。また、本発明の第一の製造方法においては、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定のタップかさ密度である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とからなるコート材を用いることが好ましい。

また、第一の製造方法においては、コート材に含まれるコーチェライト粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記コーチェライト粉末全体に対する含有割合（ $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合A）が 80質量\% 以下であることが好ましく、平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$

mであり、かつ、44 μm以下粉末成分含有割合Aが80質量%以下であることが更に好ましく、平均粒子径が30～50 μmであり、かつ、44 μm以下粉末成分含有割合Aが78質量%以下であることが特に好ましい。このように、コーチェライト粉末の平均粒子径と44 μm以下粉末成分含有割合Aが、タップかさ密度と同時に規定されたコーチェライト粉末を主成分として含むコート材を使用することにより、セル構造体への水分の吸収が更に効果的に抑制され、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が更に生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が更に生じ難くなるといった効果を奏する。特に、コーチェライト粉末の平均粒子径が25～55 μmであると、例えば80℃以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、また、耐熱衝撃性にも優れたセラミックスハニカム構造体を製造することができるため好ましい。

コーチェライト粉末の平均粒子径が20 μm未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、55 μm超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、44 μm以下粉末成分含有割合Aが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、44 μm以下粉末成分含有割合Aの下限値については特に限定されないが、セル構造体のコート材が塗布された面においてコーチェライト粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

次に、本発明の第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、単に「第二の製造方法」ともいう）について説明する。本発明の第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス粉末の平均粒子径が20～55 μmであり

、かつ、セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する割合（ $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合B）が、80質量%以下である。以下、その詳細について説明する。

第二の製造方法において用いるセル構造体や、製造されるセラミックスハニカム構造体の全体的な構成自体は、既に述べた第一の製造方法の実施形態で用いたものと同様である（図1、図2参照）。第二の製造方法では、図2に示すように、セル構造体1の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と水とを含んでなるコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより外壁5を形成するが、このとき用いるコート材に主成分として含まれる前述のセラミックス粉末の平均粒子径が $2.0\sim 5.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、 $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下である。

平均粒子径が前記数値範囲内であるとともに、 $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが前記数値以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるスラリー状（又はペースト状）のコート材をセル構造体の外周に塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、この多孔質体であるセル構造体にコート層に含まれる水分の一部が吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、セル構造体による水分の更なる吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

また、形成された緻密層が、セル構造体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、本発明の第二の製造方法によれば、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、外壁に不具合のないセラミックスハニカム構造体を高い歩留りで良好に製造することができる。

主成分としてコート材に含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが 80 質量\% 超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本発明の第二の製造方法においては $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bの下限値については特に限定されないが、セル構造体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると 50 質量\% 以上であることが好ましい。また、本発明の第二の製造方法においては、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定の平均粒子径、かつ、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが所定の割合である主成分としてのセラミックス粉末と、水からなるコート材を用いることが好ましい。

外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に歩留り良好にセラミックスハニカム構造体を製造するといった観点からは、セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim 55\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが 80 質量\% 以下であることが好ましく、平均粒子径が $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが 78 質量\% 以下であることが更に好ましい。特に、セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim 55\text{ }\mu\text{m}$ であると、例えば $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、また、耐熱衝撃性にも優れたセラミックスハニカム構造体を製造することができるため好ましい。

本発明の第二の製造方法において用いるコート材に含まれるセラミックス粉末としては、コーボライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせてなる粉末を挙げることができ、コート材が塗布されるセル構造体の材質に合わせて適宜選択するこ

とでコート材の親和性を向上させることができる。

また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法においては、コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなることが好ましい。コート材にセラミックスファイバを含ませることにより、セラミックスハニカム構造体の外壁を高強度にすることができ、塗布したコート材を高温で乾燥等した場合にもクラックの発生等をより効果的に防止することができるため好ましい。また、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド状酸化物を含ませることにより、乾燥・脱水することによりセラミックス粉末（又はコーチェライト粉末）と結合した、耐熱性等に優れた強固な外壁を形成することができる。特に、シリカゾルやアルミナゾルは、150℃以上で乾燥することによって不可逆的な結合をすることから、外壁を化学耐久性にも優れたものとすることができる。なお、セラミックスファイバとしては、アルミニシリケートや炭化珪素等からなるものを好適例として挙げることができる。

本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法において用いる、セル構造体のセルの断面形状に特に制限はないが、製作上の観点から、例えば図2に示すような四角形をはじめとして、三角形、六角形、又はコルゲート形状のうちのいずれかの形状のものを用いることが好ましい。更に、用いるセル構造体の断面形状についても特に制限はなく、例えば図2に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、若しくは三角・略三角・四角・略四角形状等の多角形状、又は異形形状のものを用いることが好ましい。

次に、図1に示すセル構造体1の製造方法を例に挙げ、本発明において用いることのできるセル構造体の製造方法について説明する。なお、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法においては、用いることのできるセル構造体の製造方法について特に制限はなく、以下に示すような製造方法を採用すればよい。

適当な硬度に調整した坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度となるよう押出し可能な口金を用いて押出成形し、乾燥及び焼成することにより、セラミックスからなるハニカム構造の焼結体を得ることができる。次いで、適当な研削加工方法により焼結体の外周部を研削加工して除去すれば、図1に示すような

セル構造体1を製造することができる。

なお、例えば図3に示すように、セル構造体1を、複数のセル3の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部10によって目封じした構造としてもよい。このような構造のセル構造体1の入口側端面Bから被処理ガスG₁をセル3に導入すると、ダストやパティキュレートが隔壁4において捕集される一方、多孔質の隔壁4を透過して隣接するセル3に流入した処理済ガスG₂が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガスG₁中のダストやパティキュレートが分離された処理済ガスG₂を得ることができる。即ち、図3に示すような構造のセル構造体1を用いれば、フィルタとしての機能を有するセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

上記のような目封じ部を有するセル構造体を製造するには、例えば押出成形後の段階又は乾燥後の段階で、所定のセルの開口部に目封じ材を導入すればよい。目封じ材としては、熱膨張率の相違等を考慮し、セル構造体を構成する材質と同材質のものを用いることが好ましい。目封じ材の導入後、乾燥及び焼成して焼結体とし、次いで、適当な研削加工方法により焼結体の外周部を研削加工して除去すれば、図3に示すようなセル構造体1を製造することができる。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(セル構造体の製造)

タルク、カオリン、アルミナ、シリカ等を、焼成後の組成がコージェライトの理論組成(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)となるように混合したコージェライト原料粉末に、成形助剤、造孔剤、及び水を加え、混合・混練してなる坏土を押出成形し、乾燥することによって、ハニカム構造の乾燥体を製造した。この乾燥体については、複数のセル3の開口部に目封じ材を導入し、再度乾燥することによって、複数のセル3の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部10によって目封じした構造の目封じ乾燥体とした(図3参照)。この目封じ乾燥体を焼成して焼結体とした後、外周部を研削加工により除去して外径を調整し、外径265mmのセル構造体1を製造した。なお、このセル構造体1の長さ

(B C 間距離) は 178 mm、隔壁厚さは 0.43 mm、セルピッチは 2.5 m m である。

(実施例 1～9、比較例 1, 2 (コート材の調製))

タップかさ密度、平均粒子径、及び 44 μm 以下粉末成分含有割合 (A, B) が異なるコーチェライト粉末を主成分として、コート材 (実施例 1～9、比較例 1, 2) を調製した。コート材に含まれる成分、及び各成分の配合割合 (質量%) を表 1 に示す。また、コーチェライト粉末のタップかさ密度 (g/cm³)、平均粒子径 (μm)、及び 44 μm 以下粉末成分含有割合 (A, B) (質量%) を表 2 に示す。なお、使用したコーチェライト粉末の各種物性値の測定方法を以下に示す。

[タップかさ密度] : J I S R 1 6 2 8 - 1 9 9 7 「ファインセラミックス粉末のかさ密度測定方法」の定容積測定法に従って測定した。

[平均粒子径、及び粒子径が 44 μm 以下である粉末成分の、セラミックス (コーチェライト) 粉末全体に対する割合 (44 μm 以下粉末成分含有割合 (A, B))] : J I S R 1 6 2 9 - 1 9 9 7 「ファインセラミックス原料のレーザ回折・散乱法による粒子径分布測定方法」に従って測定した。なお、測定装置は L A - 9 1 0 ((株) 堀場製作所製) を使用した。

(表 1)

成分	配合割合 (質量%)
コーチェライト粉末	60.0
シリカゾル (コロイダルシリカ)	18.0
セラミックスファイバ	3.0
分散剤	0.6
有機バインダ	0.2
防腐剤	0.2
水	18.0

(表2)

コート材	タップかさ密度 (g/cm ³)	平均粒子径 (μm)	44 μm以下粉末成分 含有割合 (A, B) (質量%)
比較例1	1.27	22.3	84
実施例1	1.34	22.1	80
実施例2	1.39	22.9	77
実施例3	1.44	21.0	78
実施例4	1.45	26.3	67
実施例5	1.45	24.7	73
実施例6	1.43	25.5	70
実施例7	1.44	31.2	63
実施例8	1.40	42.9	54
実施例9	1.42	54.5	47
比較例2	1.39	65.0	42

(実施例10～18、比較例3、4 (セラミックスハニカム構造体の製造))

所定の外周コート機を使用して、前述のセル構造体の外周を被覆するようにコート材（実施例1～9、比較例1、2）を塗布した後、室温条件下で約20時間乾燥することにより、塗布したコート材を硬化させて外壁を形成し、外径266.6 mm×長さ178 mm、外壁厚0.8 mmのセラミックスハニカム構造体（実施例10～18、比較例3、4 (n=3)）を製造した。

(剥れ部発生数の測定)

実施例10～18、比較例3、4 (n=3 (No. 1～3)) のセラミックスハニカム構造体について、外周コート機を使用してコート材を塗布するに際して生じた、目視で確認できる剥れ部の数（剥れ部発生数（箇所））を測定した。結果を表3に示す。

(表面粗さの測定)

実施例10～18、比較例3、4 (n=5) のセラミックスハニカム構造体の表面粗さRa (μm) を、JIS B 0601「表面粗さ—定義及び表示」に従って測定した。結果を表3に示す。

(クラック数の測定)

製造した実施例10～18、比較例3、4のセラミックスハニカム構造体の外壁に生じた、目視で確認できるクラック数（本）を測定した。結果を表3（「初

期」の欄)に示す。また、各セラミックスハニカム構造体について所定の耐熱衝撃性試験を500～650℃の温度で実施し、試験後における外壁に生じたクラック数(本)を測定した。結果を表3に示す。なお、耐熱衝撃性試験の実施方法を以下に示す。

[耐熱衝撃性試験] : JASO M505-87「自動車排気ガス浄化触媒用セラミックスモノリス担体の試験方法」の耐熱衝撃性試験方法に従って実施した。

(表3)

	使用したコート材	剥れ部発生数(箇所)			表面粗さ R _a (μm)	クラック数(本)					
		試料		No.1 No.2 No.3		耐熱衝撃性試験後*					
		No.1	No.2			初期	500°C	550°C	600°C	650°C	
比較例3	比較例1	3	5	2	3.9~4.8	35	46 (11)	57 (11)	59 (2)	64 (6)	
実施例10	実施例1	0	0	0	5.9~8.2	3	3 (0)	3 (0)	4 (1)	5 (1)	
実施例11	実施例2	0	0	0	6.5~8.1	0	0 (0)	1 (1)	1 (0)	2 (1)	
実施例12	実施例3	0	0	0	5.1~7.7	1	1 (0)	1 (0)	1 (0)	1 (0)	
実施例13	実施例4	0	0	0	9.5~14.5	0	0 (0)	0 (0)	1 (1)	1 (0)	
実施例14	実施例5	0	0	0	8.0~11.1	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	
実施例15	実施例6	0	0	0	8.1~10.8	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	
実施例16	実施例7	0	0	0	13.5~18.2	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	
実施例17	実施例8	0	0	0	25.0~30.2	0	0 (0)	1 (1)	1 (0)	1 (0)	
実施例18	実施例9	0	0	0	42.3~48.7	0	1 (1)	2 (1)	2 (0)	2 (0)	
比較例4	比較例2	1	3	2	55.2~64.3	0	2 (2)	3 (1)	3 (0)	5 (2)	

* : カッコ内の数値は、一段階低い試験温度におけるクラック数(但し、「500°C」の欄については「初期」のクラック数)からみたクラックの増加数(本)を示す数値である。

(実施例 19～27、比較例 5, 6 (セラミックスハニカム構造体の製造))

その外周を被覆するようにコート材を塗布したセル構造体の乾燥を、80℃で約1時間熱風乾燥すること以外は、前述の実施例10～18、比較例3, 4の場合と同様の操作により、外径266.6mm×長さ178mm、外壁厚0.8mmのセラミックスハニカム構造体（実施例19～27、比較例5, 6）を製造した。また、上述した「表面粗さの測定」に従って、各セラミックスハニカム構造体の外壁の表面粗さを測定した。結果を表4に示す。なお、上述した「クラック数の測定」に従って、各セラミックスハニカム構造体の外壁に生じた、目視で確認できるクラック数（本）を測定した。結果を表4（「初期」の欄）に示す。また、各セラミックスハニカム構造体について上述の耐熱衝撃性試験を500～650℃の温度で実施し、試験後における外壁に生じたクラック数（本）を測定した。結果を表4に示す。

(表4)

	使用したコート材	表面粗さ R a (μm)	初期	クラック数 (本)			
				耐熱衝撃性試験後*	500°C	550°C	600°C
比較例5	比較例1	4.5～4.9	144	220 (76)	253 (33)	未評価	未評価
実施例19	実施例1	5.2～7.9	121	198 (77)	209 (11)	未評価	未評価
実施例20	実施例2	6.5～8.0	96	150 (54)	168 (18)	未評価	未評価
実施例21	実施例3	5.0～8.0	128	208 (80)	253 (45)	未評価	未評価
実施例22	実施例4	8.9～15.2	4	8 (4)	9 (1)	12 (3)	12 (0)
実施例23	実施例5	7.8～11.2	33	48 (15)	55 (7)	59 (4)	70 (11)
実施例24	実施例6	8.0～11.2	6	8 (2)	8 (0)	9 (1)	9 (0)
実施例25	実施例7	14.5～19.3	2	2 (0)	2 (0)	3 (1)	3 (0)
実施例26	実施例8	25.2～30.1	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
実施例27	実施例9	40.4～49.5	0	0 (0)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
比較例6	比較例2	52.3～70.2	0	1 (1)	1 (0)	1 (0)	3 (2)

* : カッコ内の数値は、一段階低い試験温度におけるクラック数（但し、「500°C」の欄については「初期」のクラック数）からみたクラックの増加数（本）を示す数値である。

表3に示す結果から明らかなように、比較例1、2のコート材を塗布するに際して生じた剥れ部の数は1～5箇所であったのに対し、実施例1～9のコート材を塗布するに際しては、剥れ部が全く生じなかった。比較例1のコート材は、セル構造体に急速に水分を奪われて粘度が急激に上昇して伸び難くなり、塗工性が低下したために剥れ易くなったものと考えられる。比較例2のコート材は、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化したために剥れ易になったものと考えられる。また、実施例1～9のコート材を用いた実施例10～18のセラミックスハニカム構造体の外壁に生じたクラック数（耐熱衝撃性試験前）は、比較例3のセラミックスハニカム構造体の外壁に生じたクラック数（耐熱衝撃性試験前）と比較して極めて少ないことが判明した。更に、実施例10～18のセラミックスハニカム構造体は、耐熱衝撃性試験後においても、顕著なクラック数の増加が認められなかった。これは、初期段階（耐熱衝撃性試験前）におけるクラックがなかった（又は極端に少なかった）ために、このようなクラックを起点として新たなクラックが進展する事がない、耐熱衝撃性に優れた外壁が形成されたためと考えられる。

また、表4に示すように、含まれるコーチェライト粉末の平均粒子径が25～55μmである、実施例4、及び6～9のコート材を用いて製造した実施例22、及び24～27のセラミックスハニカム構造体は、これらの外壁が、加熱状況下で急速に乾燥されることにより形成されたものであってもクラック数が少なく、また、耐熱衝撃性にも極めて優れていることが判明した。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のコート材は、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に塗工壁（外壁）を形成することができるという効果を奏するものである。

また、本発明のセラミックスハニカム構造体は、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いという効果を奏するものであり、例えば自動車排ガス等を浄化する触媒を担持するための触媒担体、又は排ガス中の微粒子を捕集するためのフィルタとして好適である。

また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法は、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体を歩留り良好に製造することが可能であるという効果を奏する。

請求の範囲

1. タップかさ密度が $1.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である主成分としてのコーチェライト粉末と、水とを含んでなるコート材。
2. 前記コーチェライト粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記コーチェライト粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である請求項1に記載のコート材。
3. 前記コーチェライト粉末の平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ である請求項2に記載のコート材。
4. 平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材。
5. 前記セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ である請求項4に記載のコート材。
6. セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる請求項1～5のいずれか一項に記載のコート材。
7. セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、前記多孔質体の表面に外壁を形成するため用いられる請求項1～6のいずれか一項に記載のコート材。
8. 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、セラミックス粉末を主成分とする多孔質体からなる外壁とを備えてなるセラミックスハニカム構造体であつて、前記外壁の表面粗さ R_a が $5\sim50\mu\text{m}$ であるセラミックスハニカム構造体。
9. 前記外壁を構成する前記セラミックス粉末が、タップかさ密度が $1.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上のコーチェライト粉末である請求項8に記載のセラミックスハニカム構造体。
10. 前記外壁を構成する前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉

末全体に対する含有割合が 80 質量% 以下である請求項 8 又は 9 に記載のセラミックスハニカム構造体。

1 1. 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのコージェライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

前記コージェライト粉末のタップかさ密度が 1.3 g / cm³ 以上であるセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1 2. 前記コージェライト粉末の平均粒子径が 20 ~ 55 μm であり、かつ、粒子径が 44 μm 以下である粉末成分の、前記コージェライト粉末全体に対する含有割合が 80 質量% 以下である請求項 1 1 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1 3. 前記コージェライト粉末の平均粒子径が 25 ~ 55 μm である請求項 1 2 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1 4. 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

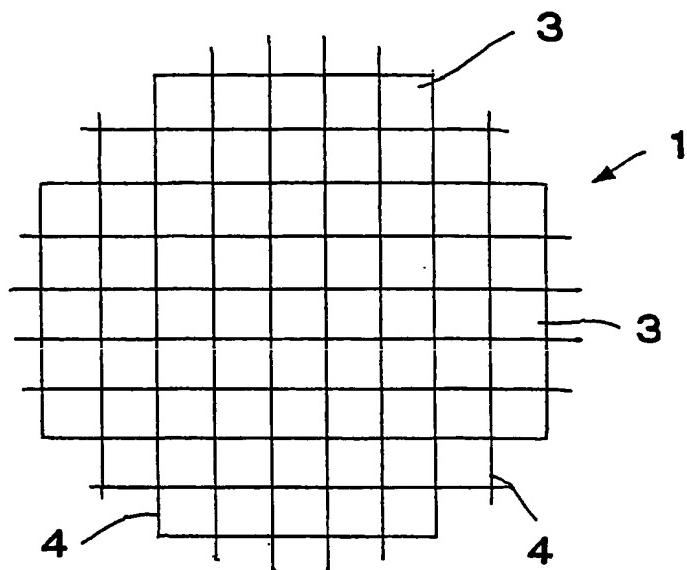
前記セラミックス粉末の平均粒子径が 20 ~ 55 μm であり、かつ、前記セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が 44 μm 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する割合が、80 質量% 以下であるセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1 5. 前記セラミックス粉末の平均粒子径が 25 ~ 55 μm である請求項 1 4 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1 6. 前記コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミニナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

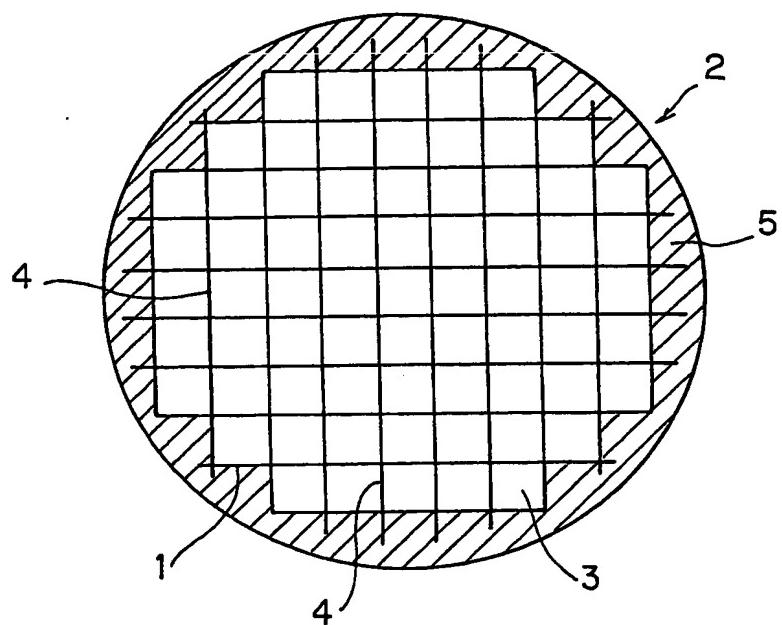
1/3

図1



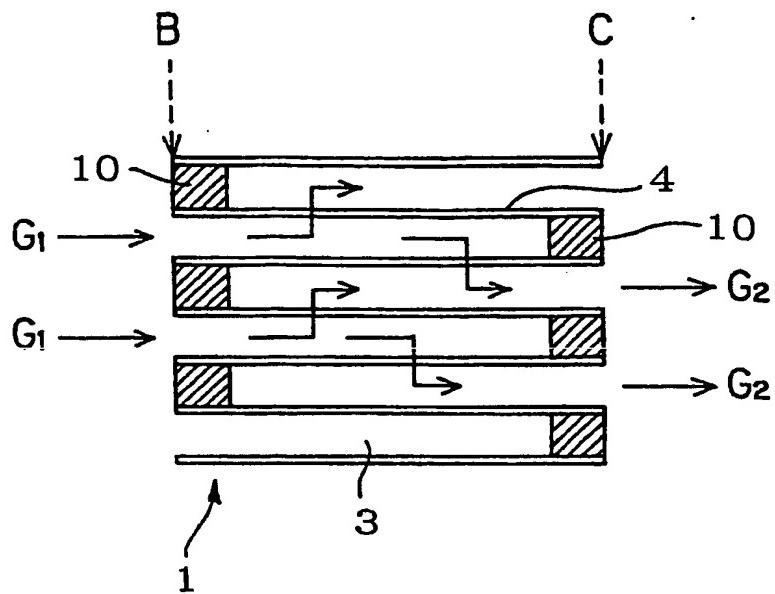
2/3

図2



3/3

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C04B41/87, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04,
C09D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C04B41/87, B01D39/20, B01D53/86, B01J32/00, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4598054 A (NGK INSULATORS, LTD.), 01 July, 1986 (01.07.86), Columns 7 to 14 & JP 60-141668 A page 6, upper right column to page 11, upper left column	2-5, 7-8, 10, 14-15
X	US 4595662 A (NGK INSULATORS, LTD.), 17 June, 1986 (17.06.86), Columns 7 to 14 & JP 60-141667 A page 6, upper left column to page 11, lower right column	2-5, 7-8, 10, 14-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2004 (15.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/16714

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5629067 A (NGK INSULATORS, LTD.), 13 May, 1997 (13.05.97), Column 13, Par. Nos. [0004] to column 15, Par. No. [0001]; tables 1, 6 & JP 5-269388 A Par. Nos. [0043] to [0049]; table 6 & EP 554104 A2	2-8,10,14-16
X	WO 2/89980 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 14 November, 2002 (14.11.02), Claims & JP 2002-326034 A Claims	8
E,X	JP 2004-051384 A (NGK INSULATORS, LTD.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; Par. No. [0043] (Family: none)	8
E,A	JP 2004-051674 A (NGK INSULATORS, LTD.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C04B41/87, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04, C09D1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C04B41/87, B01D39/20, B01D53/86, B01J32/00, B01J35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4598054 A (NGK INSULATORS, LTD.) 1986. 07. 01, 第7欄-第14欄 & JP 60-141668 A, 第6頁右上欄-第11頁左上欄	2-5, 7-8, 10, 14-15
X	US 4595662 A (NGK INSULATORS, LTD.) 1986. 06. 17, 第7欄-第14欄 & JP 60-141667 A, 第6頁左上欄-第11頁右下欄	2-5, 7-8, 10, 14-15
X	US 5629067 A (NGK INSULATORS, LTD.) 1997. 05. 13, 第13欄第4段落-第15欄第1段	2-8, 10, 14-

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 03. 2004

国際調査報告の発送日

30. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

村守 宏文

4 T 9729

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	落, TABLE 1, TABLE 6 & JP 5-269388 A, [0043] - [0049], 表6 & EP 554104 A2	16
X	WO 2/89980 A1 (日本碍子株式会社) 2002. 1 1. 1-4, 特許請求の範囲 & JP 2002-326034 A, 特許請求の範囲	8
EX	JP 2004-051384 A (日本碍子株式会社) 200 4. 02. 19, 特許請求の範囲, [0043] (ファミリーな し)	8
EA	JP 2004-051674 A (日本碍子株式会社) 200 4. 02. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16